Über Solanidin I

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Hans Rochelmeyer

aus Vadenrod (Oberhessen)

1936

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. H. Dieterle.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. April 1936.

R UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Frankfurt a/Main auf Anregung des Herrn Professor Dr. H. Dieterle ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer sowohl für die Uebertragung der Arbeit als auch für seine wertvollen Ratschläge bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Vor längerer Zeit berichteten H. Dieterle und K. Schaffnit[1]) über die Isolierung eines neuen Alkaloides, das sie in den Mutterlaugen des Solanidins fanden und das sie als Solanthren bezeichneten. Gleichzeitig gaben sie damals bekannt, daß sie in absehbarer Zeit einen Beitrag zur Konstitutionsermittlung des Solanidins liefern würden. Nachdem diese Arbeiten in der Dissertation des einen von ihnen (K. Schaffnit)[2]) erschienen waren, wurden noch vier weitere Arbeiten über das Solanidin und seine Derivate veröffentlicht.

K. Schaffnit (l. c.) legt den Schmelzpunkt des Solanidins mit 218° (unkorr.) fest; er entscheidet sich für die Summenformel $C_{26}H_{41}ON$. Den Stickstoff ermittelt er als tertiär gebunden und findet durch Hydrierung mit Palladium eine Doppelbindung im Molekül. In den Mutterlaugen des Solanidins ermitteln H. Dieterle und K. Schaffnit (l. c.) ein weiteres Alkaloid, das Solanthren vom Fp: 172° (unkorr.). Dieses unterscheidet sich vom Solanidin durch die Abwesenheit von Sauerstoff. Durch Hydrierung mit Palladium erhalten sie ein Dihydroprodukt. Bei dem Versuch des Abbaus nach Hofmann erhält K. Schaffnit (l. c.) aus dem Solanidin unter Einwirkung von Jodmethyl im Bombenrohr nach Verkochung mit Natronlauge einen sauerstoffreien Körper von der Formel $C_{27}H_{41}N$. Ein tiefergehender Einblick schien auf diese Weise nicht zu erzielen. Auch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung führte zu keinem kristallinen Produkt. Bei der Zinkstaubdestillation erreichte er zwar eine Spaltung des Moleküls in einen stickstoffhaltigen und in einen stickstoffreien Anteil; jedoch waren die Ausbeuten so gering, daß

---

1) H. Dieterle und K. Schaffnit: Arch. d. Pharm. 270, 550 (1932).
2) K. Schaffnit: Dissertation „Ueber Solanidin t“ Universität Frankfurt a/Main, Mai 1932.

eine einwandfreie Identifizierung der Spaltprodukte nicht möglich war.

C. Schöpf und R. Herrmann[3]) entscheiden sich beim Solanidin für die Summenformel $C_{27}H_{43}ON$ und bestätigen die tertiäre Natur des Stickstoffatoms. Durch Dehydrierung mit Kupfer gelingt es ihnen, die alkoholische Hydroxylgruppe in ein Keton zu verwandeln, und so ihre sekundäre Natur nachzuweisen. Durch die Darstellung des Di-isonitroso-Solanidins ist der Nachweis erbracht, daß die Gruppierung $—CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2—$ im Solanidin vorhanden sein muß. Durch trockene Destillation von Palmityl-Solanidin oder Solanidin-Chlorhydrat gewinnen sie das Solaniden, mit der Summenformel $C_{27}H_{41}N$, das bei der Hydrierung mit Palladium in ein Dihydroprodukt, das Solanidan, übergeht. Beim Hofmann'schen Abbau erhalten sie aus dem Solanidin-Jodmethylat über das Methylhydroxyd unter Methanolabspaltung Solanidin zurück. Eine Bestimmung der an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen weist auf die Gegenwart von mindestens drei C-Methylgruppen im Solanidin hin.

A. Soltys[4]) entscheidet sich auch für die Summenformel $C_{27}H_{43}ON$; bei der Hydrierung des Solanidins mit Platinoxyd findet er zwei Doppelbindungen im Molekül. Es gelingt ihm auch, das Solanthren durch Hydrierung mit Platinoxyd zu einem Tetrahydroprodukt zu hydrieren. Beim Hofmann'schen Abbau erhält er aus dem Solanidinmethylammoniumhydroxyd unter Abspaltung von Methanol Solanidin zurück; erhitzt er rasch auf 280°, so erhält er eine Substanz von der Zusammensetzung des Solanidins, dem Fp: 169°, die er Iso-Solanidin nennt.

Auch F. Bergel und R. Wagner[5]) nehmen die Summenformel $C_{27}H_{43}ON$ an; sie finden bei der Hydrierung des Solanidins mit Platinoxyd nur eine Doppelbindung; dagegen finden sie im Solanthren durch Hydrierung mit Platinoxyd zwei Doppel-

---

[3]) C. Schöpf und R. Herrmann: Zur Kenntnis des Solanidins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 298 (1932).

[4]) A. Soltys: Ueber das Solanidin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 762 (1933).

[5]) F. Bergel und R. Wagner: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 1093 (1933).

bindungen. Sie weisen die Identität Solaniden-Solanthren nach, und die Gleichheit ihrer Tetrahydroprodukte. Die Identität Solanidan=Dihydro-Solanthren nach H. Dieterle u. K. Schaffnit (l. c.) konnten sie nicht nachprüfen, da sie bei der Hydrierung keine Dihydroverbindung erhielten. Sie bekamen zwar ein Dihydro-Solaniden über das Palmityl-dihydro-Solanidin-Chlorhydrat, das jedoch mit Solanidan nicht identisch war.

Endlich ist noch in neuester Zeit eine Arbeit von G. Oddo und G. Caronna[6]) erschienen; jedoch befassen sich diese Forscher fast ausschließlich mit dem Solanidin s aus Solanum sodomaeum.

Nach diesen Ergebnissen ist das Solanidin eine tertiäre Base vom Fp: 218—19° (unkorr.); der beste Ausdruck für die Zusammensetzung scheint durch die Summenformel $C_{27}H_{43}ON$ gegeben. Das Sauerstoffatom liegt in einer sekundären alkoholischen Hydroxylgruppe, die in der Gruppierung $—CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2—$ vorhanden sein muß, fest. In den Mutterlaugen des Alkaloides findet sich noch eine sauerstoffreie Base, das Solanthren vom Fp: 172° (unkorr.) und der Zusammensetzung $C_{27}H_{41}N$. Das Solanidin läßt sich durch Wasserabspaltung über die Palmitylverbindung oder das Chlorhydrat in Solanthren überführen.

Zur Gewinnung von Solanidin wurde Solanin aus den Keimen von Solanum tuberosum sowie Solanin „Merck" verwandt[7]).

Zunächst stellte ich mir die Aufgabe, die Frage nach der Anzahl der Doppelbindungen im Solanidin zu klären. Unsere Hydrierungsversuche, die sowohl mit Palladium als auch mit Platinoxyd ausgeführt wurden, führten — wie schon früher angegeben und später von F. Bergel und R. Wagner (l. c.) bestätigt — nur zu einer Dihydroverbindung, im Gegensatz zu A. Soltys (l. c.), der ein Tetrahydroprodukt erhielt. Wären aber im Solanidin zwei unter diesen Bedingungen abzusättigende Doppelbindungen vorhanden, so müßte bei der Umwandlung des Sola-

---

[6]) G. Oddo und G. Caronna: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 283 (1936).

[7]) Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Firma Merck an dieser Stelle nochmals für ihr großzügiges Entgegenkommen bei der Ueberlassung von Solanin zu danken.

nidins in Solanthren noch eine weitere, dritte Doppelbindung entstehen. Da aber auch alle Hydrierungsversuche des Solanthrens nur zu einem Tetrahydroprodukt führten, kann meines Erachtens im Solanidin nur eine Doppelbindung vorhanden sein. Die Feststellung einer Doppelbindung im Molekül gilt ausdrücklich nur für die gewählten Reduktionsbedingungen; es ist nicht völlig ausgeschlossen, daß im Ringsystem des Solanidins noch eine, unter diesen Bedingungen nicht abzusättigende Doppelbindung vorhanden sein kann.

H. Dieterle und K. Schaffnit (l. c.), C. Schöpf und R. Herrmann (l. c.) erhalten durch Reduktion von Solanthren bezw. Solaniden mit Palladium in beiden Fällen ein Dihydroprodukt; da A. Soltys (l. c.) und F. Bergel und R. Wagner (l. c.) nur Tetrahydroprodukte durch Hydrierung mit Platinoxyd erhalten, mußten das Dihydrosolanthren und das Solanidan mit einander verglichen werden. Bei der Hydrierung des Solanthrens mit Palladium nach den Angaben von H. Dieterle und K. Schaffnit (l. c.) fand ich, daß die Wasserstoffaufnahme nach der Absättigung einer Doppelbindung zum Stillstand kommt; das isolierte Dihydrosolanthren zeigte den Fp: 163° (unkorr.) und gab mit Solanidan vom Fp: 161—62° (unkorr.) im Mischschmelzpunkt keine Depression. Es ist demnach auch die Identität Solanidin-Dihydrosolanthren als gegeben anzusehen. Ein, nach der Vorschrift von F. Bergel und R. Wagner (l. c.) über die Palmitylverbindung des Dihydrosolanidins hergestelltes Dihydrosolaniden vom Fp: 165° (unkorr.) war mit unserem Dihydrosolanthren nicht identisch; der Mischschmelzpunkt ergab eine deutliche Depression von etwa 20°. Bei der energischen Hydrierung mit Platinoxyd ging das Dihydrosolanthren glatt in das Tetrahydrosolanthren vom Fp: 164—65° (unkorr.) über; auch das Dihydrosolaniden nach F. Bergel und R. Wagner (l. c.) ließ sich mit Palladium zu Tetrahydrosolanthren hydrieren.

Als nächste Aufgabe versuchte ich die Abweichungen der Resultate des Hofmann'schen Abbaus bei K. Schaffnit (l. c.) einerseits und C. Schöpf und R. Herrmann (l. c.), A. Soltys (l. c.) andererseits zu klären. Auch ich konnte erneut bestä-

tigen, daß das aus dem Solanidin-Jodmethylat entstandene Methylammoniumhydroxyd beim Erhitzen unter Methanolabspaltung Solanidin zurückbildet. Bei einem Versuch erhitzte ich rasch auf 280°, um das von A. Soltys (l. c.) beschriebene Iso-Solanidin zu erhalten, was mir aber nicht gelang. Dieses negative Ergebnis läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Versuchsbedingungen aus dem mir zur Verfügung stehenden Schrifttum nicht genau zu ersehen waren.

K. Schaffnit (l. c.) hat nach seinen Angaben Solanidin mit überschüssigem Jodmethyl im Einschlußrohr 24 Stunden lang auf 125° erhitzt; nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls hat er, ohne das evtl. gebildete Solanidin-Jodmethylat zu isolieren, den harzartigen Rückstand direkt mit starker Natronlauge verkocht und dann den Körper $C_{27}H_{41}N$ isoliert. Ich wiederholte den Versuch nach den Angaben von K. Schaffnit (l. c.), konnte aber kein Solanidin-Jodmethylat isolieren; die Reaktionsmasse aus dem Bombenrohr enthielt in relativ größerer Menge Solanthren. Auch die von Schaffnit isolierte Substanz $C_{27}H_{41}N$ erwies sich als mit Solanthren identisch.

Erhitzt man Solanidin-Jodmethylat auf 360°, so erhält man analog wie beim Solanidin-Chlorhydrat (nach C. Schöpf und R. Herrmann, l. c) Solanthren. Man könnte deswegen annehmen, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Solanidin unter den angegebenen Bedingungen zuerst Solanidin-Jodmethylat entsteht und erst sekundär bei der herrschenden Temperatur unter Zersetzung Solanthren gebildet wird. Dieser Annahme steht die Beobachtung entgegen, daß Solanidin-Jodmethylat — hergestellt durch Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbad — unter gleichen Verhältnissen beim Erhitzen im Bombenrohr nicht verändert wird. Die Wasserabspaltung des Solanidins durch Einwirkung von Jodmethyl unter den angeführten Bedingungen ließe sich so erklären, daß primär ein Ersatz der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Jod — als Zersetzungsprodukt des Jodmethyls — und sekundär eine Abspaltung von Jodwasserstoff erfolgt.

Nachdem diese Fragen geklärt waren, versuchte ich auf oxydativem Wege einen Einblick in das Molekül zu bekommen.

Oxydationsversuche sind schon in der Dissertation von K. Schaffnit (l. c.) erwähnt; durch Oxydation von Solanidin in Aceton mit Kaliumpermanganat kommt er zu einer Tricarbonsäure, die er aber nicht kristallin erhalten kann. Auch C. Schöpf und R. Herrmann (l. c.) berichten über eine Oxydation von Solanidin mit Chromeisessig; bei Verbrauch von 10 Sauerstoffatomen kommen sie zu einem Reaktionsprodukt, das sie auch nicht kristallin erhalten konnten.

Zunächst versuchte ich das Solanidin dem Abbau mit Ozon zu unterwerfen. Bei der Ozonisierung in Chloroform erhielt ich nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein gelatinöses Produkt, das durch mehrfache Reinigungsmaßnahmen in ein ziemlich weißes Pulver vom Zersetzungspunkt 106—108° überging; die Verbrennung deutete auf $C_{27}H_{43}O_{10}N$ hin. Da sich halogenhaltige, organische Lösungsmittel bei dem Reinigen von Ozoniden sehr oft schwer entfernen lassen, ozonisierte ich in einem Vergleichsversuch das Solanthren in reinstem Aceton. Das sich hier ergebende Ozonid zeigte Analysenwerte, die auf die Aufnahme von 12 Sauerstoffatomen schließen ließen. Allerdings kann aus diesen Ergebnissen ein Schluß auf etwa anwesende Doppelbindungen nicht gezogen werden. Bei der Zerlegung der Ozonide mit Wasser, Wasserdampf, Zink und Eisessig, Aluminiumamalgam u. s. w. konnte ich bis jetzt ein kristallines Spaltprodukt nicht erhalten.

Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumferricyanid verliefen unter den gewählten Bedingungen ergebnislos.

Bei der Oxydation mit Chromeisessig wurde in der Kälte regelmäßig Ausgangsmaterial zurückerhalten. Versuche bei höherer Temperatur zeigten in Uebereinstimmung mit C. Schöpf und R. Herrmann (l. c.) einen annähernden Verbrauch von 10 Sauerstoffatomen, jedoch waren auch hier keinerlei kristalline Produkte zu fassen.

Bei dem Versuch, das Solanidin durch Kalischmelze zu zerlegen, ließ sich aus dem Reaktionsprodukt etwas Solanidon isolieren. In dem übrigen Rückstand war kein kristallines Produkt mehr aufzufinden. Auch die Oxydation mit Salpetersäure lieferte entweder Ausgangsmaterial oder amorphe Produkte, die nicht

kristallin zu erhalten waren. Die Oxydation mit Kaliumhypobromit ergab sowohl mit Solanidin als auch mit Solanidon unter den gewählten Bedingungen Ausgangsmaterial. Die Behandlung von Solanidin in Aceton mit Kaliumpermanganat verlief auch ergebnislos; in der Kälte konnte keine Einwirkung festgestellt werden, wogegen in der Hitze Produkte entstanden, die sich unter keinen Umständen in kristalline Form bringen ließen. Da sich aus allen diesen negativ verlaufenen Oxydationsversuchen ohne Zweifel ergab, daß im Solanidin ein äußerst stabiler Körper vorlag, mußte — um zu einer Zerlegung des Moleküls zu kommen — ein Angriff mit stärkeren Mitteln erfolgen.

Ehe ich nun weitere Versuche in dieser Hinsicht unternahm, versuchte ich, auf dem Wege einer Dehydrierung einen Einblick in das Molekül zu bekommen. Zunächst wurden 3 g Solanidin mit der dreifachen Menge Selen gemischt im Bombenrohr 28 Stunden auf 320° erhitzt; bei der Aufarbeitung wurde das Dehydrierungsprodukt mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der entstandenen Basen mit Salzsäure ausgeschüttelt und der Destillation unterworfen. Es hinterblieb ein schmieriger Rückstand, der im Hochvakuum destilliert wurde. Dabei erhielt ich verschiedene Fraktionen: aus Fraktion III) konnte ich 20 mg eines Kohlenwasserstoffes vom Fp. 97—98° (unkorr.) isolieren. Analyse und Molekulargewicht deuteten auf Phenanthren hin; der Mischschmelzpunkt mit reinem Phenanthren ergab keine Depression. Es gelang mir auch, den Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Chromsäure in das entsprechende Chinon überzuführen. Ueber die Bisulfitverbindung gereinigt, zeigte es den Fp: 201—02° (unkorr.) und gab mit reinem Phenanthrenchinon keine Depression. Die Identität mit Phenanthren dürfte somit erwiesen sein. Aus Fraktion V) ließen sich durch wiederholtes Umlösen wenige mg eines in blau fluoreszierenden Blättchen auftretenden Körpers vom Fp: 244—46° (unkorr.) isolieren. Infolge der geringen Menge konnte ich diesen Körper zunächst nicht identifizieren. Auch die anderen Fraktionen erwiesen sich als Gemische, mit deren Aufarbeitung ich noch beschäftigt bin.

In einer anderen Versuchsreihe wurden 6 g Solanidin in Portionen zu je 1 g mit der dreifachen Menge Selen gemischt 8 Stunden im Bombenrohr auf 320° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben angegeben. Auch hier erhielt ich verschiedene Fraktionen; Fraktion V) lieferte 180 mg eines gelben, alsbald kristallin erstarrenden Oeles. Beim Umlösen aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch kristallisierten 100 mg eines bläulich fluoreszierenden Körpers in Form weißer Blättchen vom Fp: 240 bis 242° (unkorr.). Nach zweimaligem Umlösen ergaben sich 80 mg eines silberweißen Produktes vom Fp: 245—47° (unkorr.), das sich identisch erwies mit dem Produkt aus Fraktion V) der Versuchsreihe a). Sein Verhalten gegen Lösungsmittel, Fluoreszenzerscheinungen, sowie Analyse und Molekulargewicht deuteten auf Chrysen hin. Die Reinigung des Körpers war sehr schwierig, doch gelang es mir 45 mg eines Produktes vom Fp: 249—50° (unkorr.) zu erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Chrysen ergab keine Depression. Durch Einwirkung von Salpetersäure erhielt ich ein Mononitroprodukt vom Fp: 207—08° (unkorr.), das im Mischschmelzpunkt mit reinem Nitrochrysen keine Depression zeigte. Die Identität des Kohlenwasserstoffes mit Chrysen ist somit als gegeben anzusehen. In den Fraktionen II—IV) befanden sich noch mindestens zwei Kohlenwasserstoffe; der eine kristallisiert in Nadeln, der andere in Blättchen. Durch ihre geringe Menge war es mir bis jetzt noch nicht möglich, sie in reinem Zustand zu isolieren; auf jeden Fall konnte aus keiner der Fraktionen bis jetzt Phenanthren isoliert werden.

Die salzsauren Lösungen der basischen Bestandteile wurden auf dem Wasserbad etwas eingeengt und zur Entfernung etwa noch vorhandener Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde alkalisch gemacht und die Pyridinbasen mit Wasserdampf übergetrieben; sie wurden in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid fraktioniert gefällt. Ich erhielt verschiedene Fraktionen, die sich durch Aussehen und Schmelzpunkt voneinander unterschieden; sowohl aus der Versuchsreihe a) als auch aus der Versuchsreihe b) konnte die erste Fraktion durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse einwandfrei als Pyridin-

goldchlorid erkannt werden. Mit der Identifizierung der übrigen Pyridinhomologen — die natürlich in relativ geringerer Menge auftreten — bin ich zurzeit noch beschäftigt.

Geht man mit der Reaktionstemperatur bei der Dehydrierung unter 280°, so tritt keine Spaltung des Moleküls in stickstofffreien und stickstoffhaltigen Anteil ein; die auftretenden öligen Reaktionsprodukte sind nicht kristallin zu erhalten. Hält man die Reaktionstemperatur genau auf 290°, so beobachtet man eine teilweise Spaltung des Moleküls, wobei bei der Destillation des stickstofffreien Anteils in der Hauptsache zwischen 165—190° ein gelbes Oel destilliert, das nicht kristallin zu erhalten ist. Dehydriert man dieses Oel nochmals bei etwa 300°, so erhält man Chrysen.

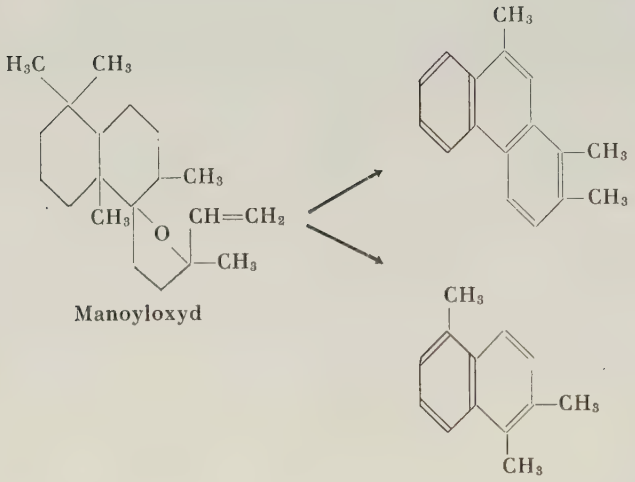
Bei der Dehydrierung von Solanthren, Tetrahydrosolanthren und Dihydrosolanidin sind die Versuchsergebnisse im wesentlichen die gleichen, sodaß ich von einer besonderen Aufführung hier absehen kann.

Will man die Ergebnisse einer Dehydrierung zur Konstitutionsaufklärung heranziehen, so muß man folgende Tatsachen berücksichtigen: Die Dehydrierung mit Selen, die in den letzten Jahren eine nicht unbedeutende Rolle bei der Konstitutionsermittlung wichtiger Naturstoffe gespielt hat, ist sehr oft Gegenstand von Diskussionen über ihren Wert gewesen. Die meisten Angriffe richteten sich gegen die Tatsache, daß bei einem „so gewaltsamen Eingriff" sekundäre Veränderungen im Molekül eintreten können, die ihre Brauchbarkeit zur Konstitutionsaufklärung erheblich einschränken müßten.

So sind z. B. wiederholt Ringschlüsse beobachtet worden; Hosking und Brandt[8]) haben bei der Dehydrierung von Manoyloxyd neben 1,2,5-Trimethyl-naphthalin 1,2,8-Trimethyl-phenanthren erhalten.

---

[8]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 68, 37 (1935).

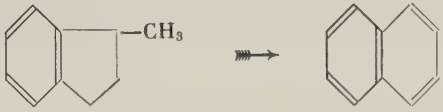


L. Ruzicka und E. Peyer[9]) berichten über die Bildung von Naphthalin aus 1,2-Diäthyl-Cyclohexen beim Erhitzen mit Selen 24 Stunden auf 420° im Einschlußrohr.

Auch Ringerweiterungen sind wiederholt beobachtet worden. So könnte die von O. Diels und A. Karstens[10]) beobachtete Bildung von Chrysen beim Erhitzen von Cholsäure mit Selen zurückzuführen sein auf eine Erweiterung des Fünfringes im 3-Methyl-cyclopenteno-phenanthren, dem Grundkörper der Gallensäuren. L. Ruzicka und E. Peyer (l. c.) führen dieses Resultat auf die über 360° liegende Dehydrierungstemperatur zurück; beim Nacharbeiten dieses Versuches finden sie bei einer Badtemperatur von 360° kein Chrysen, oder jedenfalls so wenig, daß sie es nicht isolieren konnten. Steigerten sie jedoch die Reaktionstemperatur auf 420°, so beobachteten auch sie die

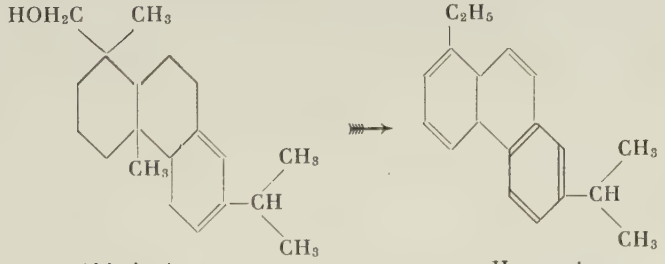
[9]) Helvet. chim. Acta XVIII, 678.
[10]) Liebigs Annalen. 478, 135 (1930).

relativ reichliche Bildung von Chrysen. Sehr interessant sind auch die Ergebnisse dieser Autoren, die sie bei der Dehydrierung von Hydrindenderivaten erhalten; erhitzen sie nämlich Alkylhydrindene im Einschlußrohr mit Selen bis 350°, so erhalten sie die Kohlenwasserstoffe unverändert zurück. Steigern sie die Temperatur auf über 450°, so erhielten sie in relativ guter Ausbeute Naphthalin.



Beachtenswert ist weiter die beobachtete glatte Bildung von Hydrindenderivaten beim Dehydrieren von Indenderivaten bei etwa 350°.

Endlich sind bei Dehydrierungsvorgängen Wanderungen von Methylgruppen beobachtet worden; so berichten Haworth, Mavin und Sheldrick[11]) über die Alkylwanderung bei der Dehydrierung hydrierter Phenanthrenderivate. Hinzuweisen ist hier auch noch auf eine beobachtete Pinakolinumlagerung bei der Abspaltung von OH-Gruppen; so erhalten L. Ruzicka und Meyer[12]) bei der Dehydrierung von Abietinol Homoreten.



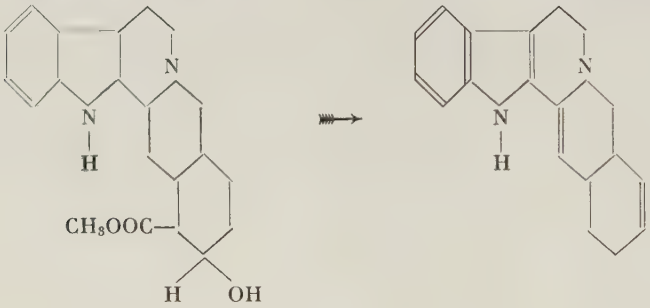
Abietinol Homoreten

Auch bei den Alkaloiden ist die Dehydrierung mit Selen schon mit Erfolg angewandt worden. Mendlik u. Wibaut[13]) berichten über die Dehydrierung von Yohimbin mit Selen. Sie erhitzen zunächst das Yohimbin mit Selen 3 Stunden auf 320°; die

---

11) Soc. 1934, 454, 1950.
12) Helvet. chim. Acta V, 581 (1922).
13) R. d. T. ch. d. P. B. 48, 191 (1929); 50, 91 (1931).

dabei entstandenen Produkte bezeichnen sie als Yobyrin, „Dihydroyobyrin“ und Ketoyobyrin. Die späteren Untersuchungen dieser Autoren, von Barger und Scholz[14]) und endlich von G. Hahn, Kappes und Ludewig[15]) bestätigen, daß die oben angeführten Dehydrierungsprodukte das vollständige Ringskelett des Yohimbins enthalten.



Yohimbin Yobyrin

Aus diesen Arbeiten ging einwandfrei hervor, daß die Selendehydrierung für die Konstitutionsaufklärung des Yohimbins von größter Bedeutung war, und daß die erzielten Resultate unbedenklich verwandt werden konnten.

Die angeführten Ergebnisse ergeben, daß bei der Bewertung einer Selendehydrierung zweifelsohne Einschränkungen für die Konstitutionsaufklärung gemacht werden müssen; so sind tatsächlich bei Temperaturen, die meist beträchtlich über 360° liegen, Ringschlüsse oder Ringerweiterungen beobachtet worden. Das Beispiel eines Ringschlusses bei Manoyloxyd bei einer Temperatur unter 350° ist in diesem Falle meines Erachtens wohl weniger zurückzuführen auf eine sekundäre Veränderung durch die Dehydrierung, als auf die labile Struktur des ätherartig gebundenen Sauerstoffatomes. Hosking und Brandt (l. c.) berichten selbst über die Neigung dieses Körpers, beim Erwärmen mit Ameisensäure unter Ringschluß in ein Phenanthrenderivat überzugehen. Beim Arbeiten mit einem derartigen Körper ist wohl

[14]) Helvet. chim. Acta XVI, 1343.
[15]) Ber. Dtsch. Chem. Ges., 67, 686 (1934).

bei fast jeder chemischen Operation eine solche Veränderung zu befürchten, sodaß von einer spezifischen Wirkung — hervorgerufen durch Selendehydrierung — nicht gut die Rede sein kann. Was die anderen beobachteten Ringschlüsse und Ringerweiterungen angeht, so sind sie scheinbar von einer Reaktionstemperatur von etwa 400° und darüber abhängig. Die Wanderung von Alkylgruppen ist sicherlich einer der einschränkenden Faktoren, der auch allgemein für Temperaturen unter 350° gilt. Allerdings ist diese Erscheinung für meine Versuchsergebnisse ohne Bedeutung, da ich keinerlei Alkylderivate bis jetzt isolieren konnte. Auch die beobachtete Pinakolinumlagerung spielt wohl bei meinen Ergebnissen keine Rolle.

Für die Bewertung der Ergebnisse bei der Dehydrierung des Solanidins sind folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

1) Die entstandenen Spaltprodukte haben mit der Konstitution n i c h t s zu tun; man könnte sie entstanden denken durch weitgehende Zerlegung des Moleküls in erster Phase, wobei die Produkte erst durch sekundäre Reaktionen entstanden sein würden. Diese Annahme glaube ich aus oben angeführten Gründen ablehnen zu können.

2) Die entstandenen Produkte stehen zur Konstitution des Solanidins in einem näheren oder weiteren Verhältnis. Von dieser Annahme ausgehend betrachte ich zunächst einmal die Versuchsergebnisse:

a)	b)	c)
28 Stunden, 320°.	8 Stdn., 310—20°.	3—6 Stdn., 290°.
Spaltung in Kw. und N-Körper.	Spaltung in Kw. und N-Körper.	Keine Spaltung.
1) Phenanthren	1) Chrysen	8 Stdn. 290°
2) Chrysen	2) Andere Kw.	Teilweise Spaltung.
3) Andere Kw.	3) u. a. Pyridin.	1) Oel, daraus Chrysen.
4) u. a. Pyridin		

Wäre als Grundkörper des Solanidins das Phenanthren in Betracht zu ziehen, so wäre es wohl nicht möglich auch unter Berücksichtigung eines vierten, stickstoffhaltigen Ringes, dem Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff entsprechend der em-

pirischen Formel $C_{27}H_{43}ON$ gerecht zu werden. Außerdem wäre nicht ganz erklärlich weshalb in Serie b) kein Phenanthren oder jedenfalls relativ sehr wenig zu entdecken sei. Man müßte höchstens annehmen, daß die nicht isolierten Kohlenwasserstoffe (Kw.) aus der Serie b) Phenanthrenderivate seien, und daß unter diesen Bedingungen Ringschluß erfolgen würde. Diese Annahme ist wohl ziemlich unwahrscheinlich, umsomehr als Haworth und Mitarbeiter[16]) bei der Dehydrierung von partiell hydrierten Alkylphenanthrenen keine Ringbildung unter den gegebenen Bedingungen — 24 Stunden, 320° — beobachten konnten. Nimmt man als Grundkörper im Solanidin ein hydriertes Chrysen an, so könnten die Versuchsergebnisse eine einfachere Erklärung finden. Bei der Dehydrierung erfolgt zunächst eine Sprengung des Moleküls in einen stickstoffreien und in einen stickstoffhaltigen Teil. Der stickstoffreie Anteil tritt im Versuch c) zunächst als ein Oel auf; dieses Oel könnte vielleicht ein hydriertes Chrysenprodukt sein, da es ja bei weiterer Dehydrierung in Chrysen übergeht. So finden z. B. v. Braun und Irmisch[17]), Haworth und Mavin (l. c.) derartige ölige, partiell hydrierte Chrysene. Geht die Dehydrierung weiter, so finden wir im Versuch b) neben anderen Kohlenwasserstoffen Chrysen. Das im Versuch a) auftretende Phenanthren könnte als Spaltprodukt des Chrysens aufgefaßt werden; so beobachten z. B. Orlow und Lichatschew[18]) bei der pyrogenen Zersetzung von Chrysen unter Wasserstoff u. a. Phenanthren. In beiden Versuchsreihen a) und b) wurde als stickstoffhaltiger Körper Pyridin isoliert. Nimmt man im Solanidin vier C-Atome als C-Methylgruppen oder als Seitenketten an, so ergibt sich die Tatsache, daß fast alle Ring-C-Atome in den Spaltstücken wieder auftreten.

$$C_{27}(H_{43}ON) = C_{18}(H_{14}) + C_5(H_5N) \ — \ C_4(R)$$

Auf Grund dieser Ergebnisse ergibt sich die Möglichkeit, daß das Chrysen dem stickstoffreien Teil des Solanidin t zu Grunde

---

[16]) Soc. 1933, 1012—16.
[17]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 2461; 65, 883.
[18]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 719.

liegt. Ob der Stickstoff tatsächlich als Pyridinring vorliegt, kann noch nicht entschieden werden; noch viel weniger kann natürlich über die Verknüpfung von stickstoffhaltigem Komplex und stickstoffreiem Teil gesagt werden. Weitere Spekulationen zu machen halte ich für verfrüht und es muß der weiteren Forschung überlassen bleiben, noch auf anderen Wegen Material zur Konstitutionsaufklärung herbeizuschaffen. Insbesondere scheint mir die energische Oxydation des Solanidins mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zum Ziele zu führen. Ein zuletzt ausgeführter Versuch ergab kristalline Produkte, die geeignet sind, einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der Struktur des Solanidins t zu liefern. Ich hoffe, in Kürze über die Ergebnisse dieser Versuche berichten zu können.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Solanidin und Solanthren:

Zur Darstellung von Solanidin t wurden sowohl Solanin „Merck", als auch Solanin gewonnen aus den Keimen von Solanum tuberosum verwandt. 50 g Solanin wurden in 100 ccm 10%iger Salzsäure gelöst und 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen Chlorhydraten abfiltriert, das Filtrat auf 500 ccm verdünnt und nochmals 4 Stunden erwärmt und die noch in geringer Menge ausfallenden Chlorhydrate mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Trocknen (24,05 g) wurden die Salze in 975 ccm Methanol warm gelöst; durch Zugabe der äquivalenten Menge methylalkoholischer Natronlauge wurden die Basen ausgefällt und getrocknet (21,5 g). Das Basengemisch wird dann im Soxleth extrahiert, wobei die ersten Fraktionen mit Aether Solanthren (4,1 g) vom Fp.: 161—64° liefern und ein Solanidin (16,1 g) vom Fp.: 212

bis 15° übrig bleibt. Durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol erhält man die reinen Basen.

Hydrierung von Solanidin:

Eine Lösung von 1 g Solanidin vom Fp.: 218—19° in Eisessig wurde in Gegenwart von 0,2 g Platinoxyd hydriert. Es wurden in einer Stunde 65 ccm Wasserstoff aufgenommen; berechnet waren für eine Doppelbindung 63 ccm. Das daraus gewonnene Dihydrosolanidin zeigte den Fp.: 219—20°. Der Mischschmelzpunkt mit Solanidin lag bei 202—04°.

Hydrierung von Solanthren:

Eine Lösung von 200 mg Solanthren in Alkohol wurde mit 100 mg Palladium-Kohle und 2 ccm einer 1%igen Palladiumchlorürlösung versetzt und nach Zugabe von einem Tropfen Salzsäure hydriert. Es wurden in zwei Stunden 13,3 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. für eine Doppelbindung 13,2 ccm). Hier wurde der Versuch abgebrochen und das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Es ergab sich ein Dihydrosolanthren vom Fp.: 163°. Es bildete farblose Nadeln, die in heißem Alkohol schwer löslich waren. Der Mischschmelzpunkt mit Solanidin liegt bei 163°, zeigt also keine Depression.

Hydrierung von Dihydrosolanthren:

100 mg Dihydrosolanthren wurden mit 100 mg Platinoxyd in Eisessig hydriert. Nach der Aufnahme von 6,8 ccm Wasserstoff war die Hydrierung beendet (ber. für 1 H_2 6,6 ccm). Bei der Aufarbeitung erhielt ich ein Tetrahydrosolanthren vom Fp.: 164 bis 165°.

Hydrierung von Dihydrosolaniden:

100 mg Dihydrosolaniden, hergestellt nach den Angaben von F. Bergel und R. Wagner (l. c.) wurden mit 100 mg Palladium-Kohle und 2 ccm einer 1%igen Palladiumchlorürlösung in Alkohol hydriert. Es resultierte nach der Aufnahme von 6,7 ccm Wasserstoff (ber. für 1 H_2 6,6 ccm) ein Tetrahydrosolaniden, das mit Tetrahydrosolanthren identisch war.

Versuch der Darstellung von iso-Solanidin:

250 mg Solanidinjodmethylat wurden in verdünntem Alkohol gelöst, mit überschüssigem Silberhydroxyd digeriert, abfiltriert und in ein Kugelrohr gebracht; das Lösungsmittel wurde im Vacum abgedunstet und das Rohr in ein Oelbad von 280° gebracht. Die Destillation im Vacuum ergab ein Solanidin vom Fp.: 215 bis 216°.

Einwirkung von Jodmethyl auf Solanidin:

800 mg Solanidin wurden mit überschüssigem Jodmethyl nach K. Schaffnit (l. c.) in einer Bombe 24 Stunden auf 125° erhitzt. Ich erhielt eine rotbraune Flüssigkeit, die auf dem Wasserbad eingedampft, einen Sirup hinterließ. Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator ergab sich eine schaumige Masse, die sich bei 100—120° zersetzte. Die ganze Menge wurde so lange mit absolutem Aether extrahiert, bis der Aether nicht mehr gefärbt war. Beim Abdunsten des Aethers hinterblieb ein Rückstand von 100 mg eines kristallinen Körpers vom Fp.: 156—60°. Nach mehrmaligem Umlösen resultierten Kristalle vom Fp.: 167—68°, die mit reinem Solanthren keine Depression gaben.

Der in Aether unlösliche Teil wurde mit absolutem Alkohol herausgelöst und eingedunstet; der schmierige Rückstand zeigte sich halogenhaltig, doch war kein Solanidinjodmethylat daraus zu isolieren. Er wurde deshalb einer Vacuumdestillation unterworfen. Bei 0,2 mm und einer Badtemperatur von 270—80° ging ein alsbald kristallin erstarrendes Oel in einer Menge von 250 mg über. Die noch unreine Masse zeigte den Fp.: 150—54°. Nach mehrmaligem Umlösen ließen sich schließlich Kristalle vom Fp.: 167,5—69° isolieren, deren Mischschmelzpunkt mit Solanthren keine Depression gab.

Erhitzen von Solanidinjodmethylat:

150 mg Solanidinjodmethylat wurden rasch auf 325° erhitzt und die Temperatur noch einige Zeit beibehalten. Der Rückstand wurde dann im Hochvacuum destilliert. Bei 0,1 mm und einer Badtemperatur von 260—75° ging ein gelbliches Oel in einer Menge von etwa 40 mg über. Durch wiederholtes Umlösen aus

Aceton gelang es, 10 mg eines Körpers vom Fp.: 167—68° zu isolieren. Der Mischschmelzpunkt mit Solanthren zeigte keine Depression.

Ozonisation von Solanidin und Solanthren:

500 mg Solanidin wurden in reinem, trockenem Chloroform gelöst und während 45 Minuten der Behandlung mit 10%igem Ozon unterworfen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum hinterbleibt ein relativ beständiges, gelatinöses Produkt; es wurde wiederholt mit Essigester aufgenommen und mit Petroläther ausgefällt. Man erhält so ein weißes Pulver vom Zersetzungspunkt 106—08°. Die Substanz verpufft beim Erwärmen auf dem Spatel, desgleichen beim Uebergießen mit konzentrierter Schwefelsäure; Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt, aus Kaliumjodid wird Jod freigemacht.

Analysen-Ergebnisse:

3,870 mg Subst.: 8,810 mg CO_2 2,710 mg H_2O
berechnet für $C_{27}H_{43}O_{10}N$
C = 59,9 % H = 7,94%
gefunden C = 58,42% H = 7,39%

100 mg Solanthren wurden in 70 ccm Aceton 20 Minuten mit 10%igem Ozon behandelt; nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde das Ozonid wiederholt in Essigester gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Ich erhielt so ein weißes Pulver, das alle oben schon beschriebenen Eigenschaften eines Ozonides zeigte.

Analysen-Ergebnisse:

3,820 mg Subst.: 7,900 mg CO_2 2,610 mg H_2O
berechnet für $C_{27}H_{41}O_{12}N$
C = 56,74% H = 7,24%
gefunden C = 56,40% H = 7,64%

Kalischmelze von Solanidin:

200 mg Solanidin wurden fein gepulvert in 2 g Kaliumhydroxyd und $^1/_2$ ccm Wasser nach und nach bei 150° unter Umrühren eingetragen; dann erhitzt man in 10 Minuten auf 210°, läßt

die Reaktion noch 10 Minuten gehen und steigert die Temperatur 15 Minuten auf 260°. Nach dem Abkühlen löst man in Wasser, filtriert und extrahiert den Rückstand mit Chloroform. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels resultiert eine schmierige Masse, die im Vacuum destilliert wurde. Bei 15 mm und 360° ging in geringer Menge ein Oel über, das beim Anreiben mit Aceton fest wurde. Die Sublimation ergab bei 12 mm und 180—210° ein kristallines Produkt vom Fp.: 204,5—06°, das im Mischschmelzpunkt mit Solanidon keine Depression gab. Das alkalische Filtrat wurde schwefelsauer gemacht und mit Aether extrahiert; aus dem Rückstand konnte ich kein kristallines Produkt erhalten.

Oxydation mit Salpetersäure:

80 mg Solanidin wurden in etwa 2 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 5 Tropfen Salpetersäure (d = 1,4) etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt; beim Aufarbeiten ergab sich ein gelb gefärbtes, schmieriges Produkt, aus dem sich kein kristalliner Körper isolieren ließ. Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbad führte zu dem gleichen Resultat. In der Kälte wurde jedes Mal Ausgangsmaterial zurückerhalten. Bei der Verwendung von Solanthren oder Tetrahydrosolanthren waren die Ergebnisse die gleichen.

Oxydation mit Kaliumhypobromit:

500 mg Solanidin wurden in schwach schwefelsaurem Wasser gelöst und dann tropfenweise mit Kaliumhydroxyd versetzt bis zur eben alkalischen Reaktion; die Suspension wurde nach Zugabe von überschüssigem Kaliumhypobromit 14 Tage lang geschüttelt. Bei der Aufarbeitung ergab sich unverändertes Solanidin. Denselben Erfolg hatte der Versuch bei Verwendung von Solanidon.

Dehydrierung des Solanidins mit Selen:

Das Solanidin wurde mit der dreifachen Menge Selen gemischt und im Bombenrohr auf 310—20° erhitzt. Nach der Beendigung des Versuches wurde der Bombeninhalt mit Aether extrahiert; die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der Basen mit

Salzsäure ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine schmierige, von wenigen Kristallen durchsetzte Masse, die im Vacuum destilliert wurde.

a) In einem Versuch wurden 3 g Solanidin mit 9 g Selen gemischt und im Bombenrohr 28 Stunden auf 320° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben.

Bei der Destillation des Rückstandes wurden folgende Fraktionen erhalten:

I) 0,07 mm, 32—40° ein weißes kristallines Sublimat in einer Menge von 30 mg.

II) 0,07 mm, 60° ganz geringe Menge eines hellgelben Oeles, das nicht zu isolieren war.

III) 0,07 mm, 80—100° etwa 35 mg eines fast farblosen Oeles, das alsbald kristallin erstarrte.

IV) 0,07 mm, 105—135° etwa 150 mg eines gelb gefärbten Oeles, das allmählich kristallin erstarrte.

V) 0,07 mm, 180—220° etwa 60 mg eines dunkelbraunen Oeles, das allmählich fest wurde.

Fraktion I) zeigte ebenso wie Fraktion III) einen Fp.: 80—84°; beide wurden daher aus verdünntem Methanol mehrmals umgelöst, bis es gelang, 20 mg eines Körpers vom Fp.: 97—98° (unkorr.) zu erhalten. Die Substanz kristallisierte in weißen Blättchen; der Mischschmelzpunkt mit reinem Phenanthren ergab keine Depression.

Analysen-Ergebnisse:

1,762 mg Subst.: 6,075 mg CO_2 1,080 mg H_2O

berechnet für $C_{14}H_{10}$

C = 94,38% H = 5,62%

gefunden C = 94,03% H = 6,07%

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,200 mg Subst. in 3,290 mg Kampfer: $\triangle$ = 14,1°

0,219 mg Subst. in 3,840 mg Kampfer: $\triangle$ = 13,1°

berechnet für $C_{14}H_{10}$ M = 178

gefunden M = 174; 172

Darstellung des Phenanthrenchinons:
6,6 mg des aus Fraktion I) und III) erhaltenen Produktes vom Fp.: 97—98° wurden in Eisessig gelöst und mit einem kleinen Ueberschuß von Chromsäure erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und die ausgefallenen, orangefarbenen Kristalle über die Bisulfitverbindung gereinigt. Die Kristalle zeigten den Fp.: 202—03° (unkorr.); der Mischschmelzpunkt mit reinem Pheanthrenchinon ergab keine Depression.

Fraktion IV) erwies sich als ein Gemisch, aus dem sich in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff isolieren ließ, der den Hauptbestandteil der Fraktion V) darstellte. Sonst konnte ich aus dieser Fraktion infolge zu geringer Menge bis jetzt noch kein Produkt in genügend reinem Zustande isolieren. Aus Fraktion V) erhielt ich durch wiederholtes Umlösen etwa 3 mg eines in blau fluoreszierenden Blättchen auftretenden Körpers vom Fp.: 244 bis 246°. Die Reinigung dieses Körpers gestaltete sich ziemlich schwierig und war die erhaltene Menge zu gering, um ihn einwandfrei identifizieren zu können.

b) Um evtl. die Ausbeuten der Versuchsreihe a) zu erhöhen, wurde die Reaktionszeit von 28 Stunden auf 8 Stunden herabgesetzt; es wurden insgesamt 6 g Solanidin in Portionen zu 1 g jeweils 8 Stunden mit der dreifachen Menge Selen im Bombenrohr auf 310—20° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie oben. Nach der Ausschüttelung der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure wurde der Aether im Vacuum eingedunstet. Der Rückstand von 1 g Solanidin betrug 210 mg. Die Destillation im Vacuum ergab folgende Fraktionen:

I) 0,1 mm, 51— 60° ganz wenig helles Oel in einer kaum wägbaren Menge.
II) 0,1 mm, 70— 85° etwa 6 mg helles Oel, das bald erstarrt.
III) 0,1 mm, 100—130° etwa 75 mg eines hellgelben Oeles, das kristallin erstarrt.
IV) 0,1 mm, 130—165° etwa 45 mg gelbes Oel, das bald erstarrt und etwas Sublimat.
V) 0,1 mm, 165—210° etwas Oel und Sublimat; zusammen etwa 40 mg.

VI) 0,1 mm, 235—250° etwa 5 mg eines dunkelbraunen Oeles, das bald erstarrt.

Im Destillationsgefäß hinterbleibt ein schwarzer Rückstand von etwa 20 mg, aus dem kein kristallines Produkt mehr zu isolieren war. Aus den Fraktionen II) und III) erhielt ich bei den Umlösungsversuchen einen Kohlenwasserstoff vom Fp.: 60—63°; infolge zu geringer Menge konnte ich ihn bis jetzt in reinem Zustand noch nicht erhalten. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß es sich auch hier noch um ein Gemisch handelt. Es gelang mir jedenfalls nicht Phenanthren daraus zu erhalten. Fraktion IV) erwies sich auch als ein Gemisch; es zeigte zunächst den Fp.: 196—205°. Nach dem Umlösen kristallisierte ein Körper vom Fp.: 224—30°. In den Mutterlaugen von Fraktion III) und IV) schienen sich noch zwei Kohlenwasserstoffe zu befinden, die ich aber noch nicht völlig rein zu erhalten vermochte. Fraktion V) zeigte einen Fp.: 233 bis 237°; mit dieser Fraktion wurde der in Fraktion IV) vom Fp.: 224—30° isolierte Kohlenwasserstoff vereinigt. Durch mehrmaliges Umlösen erhielt ich schließlich etwa 80 mg eines silberweißen, rotviolett fluoreszierenden Körpers vom Fp.: 245—47° (unkorr.); der in der Versuchsreihe a) aus Fraktion V) isolierte Kohlenwasserstoff zeigte im Mischschmelzpunkt mit ihm keine Depression. Fluoreszenzerscheinungen, Schmelzpunkt und sein Verhalten gegen Lösungsmittel deuteten auf Chrysen hin. Ich erhielt den Kohlenwasserstoff schließlich in ziemlich reinem Zustande in Form von weißen Blättchen vom Fp.: 249—50° (unkorr.). Der Körper zeigte im Mischschmelzpunkt mit reinem Chrysen keine Depression.

Analysen-Ergebnisse:

3,572 mg Subst.: 12,372 mg CO_2 1,789 mg H_2O
4,838 mg Subst.: 16,750 mg CO_2 2,290 mg H_2O
2,978 mg Subst.: 10,325 mg CO_2 1,420 mg H_2O

berechnet für $C_{18}H_{12}$

C = 94,74% H = 5,26%

gefunden C = 94,46% H = 5,60%
C = 94,46% H = 5,29%
C = 94,56% H = 5,33%

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:

0,278 mg Subst. in 3,900 mg Kampfer: $\triangle$ = 13,5°
0,261 mg Subst. in 3,250 mg Kampfer: $\triangle$ = 14,4°
berechnet für $C_{18}H_{12}$ M = 228
gefunden M = 218; 223

Darstellung von Nitrochrysen:

25 mg Chrysen wurden mit einigen Tropfen Salpetersäure (d=1,4) in Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch einmaliges Umlösen aus Eisessig wurde das Nitrochrysen in Form von chromroten Prismen vom Fp.: 206—07° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Nitrochrysen ergab keine Depression.

Analysen-Ergebnis:

2,956 mg Subst.: 0,135 ccm N (753 mm; 16,5°)
berechnet für $C_{18}H_{11} \cdot NO_2$ N = 5,13%
gefunden N = 5,22%

Die salzsauren Lösungen der Versuche a) und b), in denen sich die stickstoffhaltigen Bestandteile befanden, wurden vereinigt, auf dem Wasserbade eingeengt und zur Entfernung von etwa noch vorhandenen Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf destilliert. Die Basen wurden dann aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben und aus salzsaurer Lösung mit Goldchlorid gefällt. Die erste Fraktion bestand aus kleinen, verschmierten Kristalldrusen, die — einmal aus salzsäurehaltigem Wasser umgelöst — in einer Menge von 130 mg erhalten wurden. Sie zeigten keinen einwandfreien Schmelzpunkt, sondern schienen sich über 285° zu zersetzen. Durch wiederholtes Umlösen wurde schließlich ein Produkt erhalten, das in kleinen Prismen kristallisierte. Der Schmelzpunkt, resp. Zersetzungspunkt, wurde sehr scharf bei 329° (unkorr.) gefunden. Ein aus reinem Pyridin hergestelltes Goldsalz zeigte ebenfalls den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 329°. Der Mischschmelzpunkt unseres Goldsalzes mit Pyridin-Goldchlorid zeigte keine Depression.

Analysen-Ergebnisse:

11,319 mg Subst.: 15,237 mg AgCl
berechnet für $C_5H_5N, HCl + AuCl_3 \cdot$ Cl = 33,84%
gefunden Cl = 33,30%

5,784 mg Subst.: 0,161 ccm N (753 mm; 16,5°)
berechnet für C_5H_5N, HCl + $AuCl_3$ · N = 3,33%
gefunden N = 3,25%

Nach dem Abfiltrieren der in der ersten Fraktion ausgefallenen Kristalle, wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingeengt und tropfenweise mit weiterem Goldchlorid versetzt. Dabei schied sich ein dunkelrot gefärbtes Oel ab, das in der Kälte kristallin erstarrte. Die nicht einheitlichen Kristalle zeigten den Fp.: 190 bis 205°. Im Filtrat konnte durch Zugabe von Goldchlorid noch eine weitere Fällung erzeugt werden; die Kristalle zeigten den Fp.: 120 bis 124°. Es gelang mir bis jetzt noch nicht — auch durch wiederholtes Umlösen aus beiden Fraktionen — ein reines Produkt zu isolieren.

c) 1 g Solanidin wurde mit 3 g Selen im Einschlußrohr 8 Stunden bei 290° dehydriert; beim Aufarbeiten ergab sich noch keine vollständige Spaltung in stickstoffreien und stickstoffhaltigen Anteil. Die ätherische Lösung wurde so lange mit Salzsäure ausgeschüttelt, bis diese farblos blieb. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vacuum destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

I) 0,09 mm, 80—100° wenig braunes Oel.
II) 0,09 mm, 110—135° wenig helles Oel, das bald erstarrt.
III) 0,09 mm, 165—190° hier ging als Hauptmenge ein gelbes Oel über, das auch in der Kälte nicht erstarrt.

Aus Fraktionen I) und II) konnte ich infolge zu geringer Menge noch keine reinen Produkte erhalten; das Fraktion III) bildende Oel war durch keine Operationen in kristalline Form zu bringen. Es wurde dann nochmals mit der entsprechenden Menge Selen 4 Stunden im Kugelrohr auf 300° erhitzt; die anschließende Destillation im Vacuum ergibt einen Körper, der zwischen 165—80° bei 0,1 mm übergeht und nach dem Umlösen aus Alkohol einen Fp.: 241—43° zeigt; der Mischschmelzpunkt mit reinem Chrysen ergibt keine Depression.

Lebenslauf.

Am 15. August 1907 wurde ich, Hans Rochelmeyer, zu Vadenrod, Kr. Alsfeld (Oberhessen) geboren. 1914—1917 besuchte ich die Volksschule, von 1917—1921 die höhere Bürgerschule zu Ober-Ingelheim; Ostern 1921 trat ich in die Oberrealschule zu Mainz ein, die ich 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einem kurzen einsemestrigen Studium an der Technischen Hochschule zu Darmstadt trat ich 1926 als Praktikant in die Schwanen-Apotheke in Mainz ein; nach bestandenem Vorexamen absolvierte ich meine Assistentenzeit 1928—1930 in Mannheim, Basel und Frankfurt a. Main. Zunächst studierte ich zwei Semester in München und ging dann anschließend nach Frankfurt a. M., wo ich 1932 mein Staatsexamen bestand. Nachdem ich $1^1/_2$ Semester organisch gearbeitet hatte, beschäftigte ich mich mit vorliegender Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren:
Bethe, Bleyer, Bonhoeffer, Dieterle, Firbaß, Gerlach, Girndt, v. Goebel, Hönigschmid, Laubender, Lautenschläger, Wieland, Zeiger.